

Rec'd PCT/PTO 02 MAY 2005

PCT/JP03/14233

10/533688  
07.11.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JP03/14233

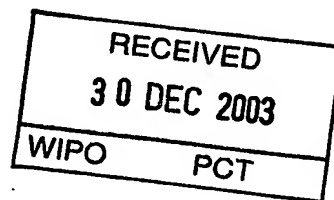
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 9月11日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-319668  
[ST. 10/C]: [JP2003-319668]

出 願 人  
Applicant(s): 日亜化学工業株式会社

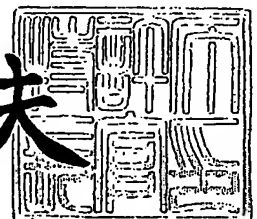


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3103298

【書類名】 特許願  
【整理番号】 10103018  
【提出日】 平成15年 9月11日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C09K 11/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 丸田 忠  
【発明者】  
    【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 玉置 寛人  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000226057  
    【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社  
    【代表者】 小川 英治  
【代理人】  
    【識別番号】 100104949  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 豊栖 康司  
    【電話番号】 088-664-2277  
【代理人】  
    【識別番号】 100074354  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 豊栖 康弘  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 015141  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9714020

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

発光素子と、

前記発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換する蛍光体とを備える発光装置であって、

前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする発光装置。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする発光装置。

**【請求項 3】**

請求項 1 に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする発光装置。

**【請求項 4】**

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被膜材を構成する金属元素が Al、Si、または In、Ga その他の希土類のいずれか 1 つ以上からなることを特徴とする発光装置。

**【請求項 5】**

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の発光装置であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする発光装置。

**【請求項 6】**

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光装置。

**【請求項 7】**

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光装置。

**【請求項 8】**

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆された蛍光体の BET 値が被覆前の 1.0 ～ 10 倍であることを特徴とする発光装置。

**【請求項 9】**

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆の平均厚さが 10 nm ～ 500 nm であることを特徴とする発光装置。

**【請求項 10】**

請求項 1 から 13 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする発光装置。

**【請求項 11】**

発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための発光素子用蛍光体であって、

前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする発光素子用蛍光体。

**【請求項 12】**

請求項 11 に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする発光素子用蛍光体。

**【請求項 13】**

請求項 11 に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする発光素子用蛍光体。

**【請求項 14】**

請求項 11 から 13 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被膜材を構成する金属元素が Al、Si、または In、Ga その他の希土類のいずれか 1 つ以上からなることを特徴とする発光素子用蛍光体。

【請求項 15】

請求項 11 から 14 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする発光素子用蛍光体。

【請求項 16】

請求項 11 から 15 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光素子用蛍光体。

【請求項 17】

請求項 11 から 16 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光素子用蛍光体。

【請求項 18】

請求項 11 から 17 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆された蛍光体の BET 値が被覆前の 1.0 ～ 10 倍であることを特徴とする発光素子用蛍光体。

【請求項 19】

請求項 11 から 18 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆の平均厚さが 10 nm ～ 500 nm であることを特徴とする発光素子用蛍光体。

【請求項 20】

請求項 11 から 19 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体の被覆前の表面電位が負に帯電していることを特徴とする発光素子用蛍光体。

【請求項 21】

請求項 11 から 20 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする発光素子用蛍光体。

【請求項 22】

発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための発光素子用蛍光体の製造方法であって、

反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、

前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて金属酸化物を被膜する工程とを備えることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 23】

発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための発光素子用蛍光体の製造方法であって、

反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、

前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて、化学気相反応法によって金属窒化物を被膜する工程とを備えることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 24】

請求項 22 または 23 に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記反応前駆体が有機金属であることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 25】

請求項 24 に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記有機金属の金属元素が Al、Si、または In、Ga その他の希土類のいずれか 1 つ以上から成ることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 26】

請求項 22 から 25 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記共反応体が酸素、水蒸気またはアンモニアのいずれかであることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 27】

請求項 22 から 26 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、さらに

被覆後の発光素子用蛍光体を非酸化雰囲気中で熱処理する工程を備えることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 28】

請求項 27 に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記熱処理の温度範囲が 150～1000℃であり、その時間が 3～10 時間であることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】発光装置、発光素子用蛍光体および発光素子用蛍光体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光素子と該発光素子の発する光の波長を変換する蛍光体を備える発光装置並びに発光素子用蛍光体及び該蛍光体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発光装置は、1次光を放射する発光素子と、この1次光の一部を吸収し、1次光より波長の長い2次光を放射する所定の蛍光体との組み合わせによって、波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出し、白色をはじめとする種々の色度を得る構造を採用している（例えば特許文献1）。例えば、発光素子として $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ （ $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$ ）系材料を使った青色発光ダイオード（Light Emitting Diode、以下「LED」ともいう）を用い、その表面に $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ の組成式で表されるイットリウム・アルミニウム・ガーネット（以下「YAG」ともいう）系蛍光体を含むエポキシ樹脂等の透光性材料からなる蛍光部材をコーティングした白色LED発光装置が実用化されている。白色LED発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。LEDから放出された青色光は、蛍光部材の中へ入射した後、層内で吸収と散乱を繰り返した後、外部へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この蛍光体の黄色光とLEDの青色光とが混ぜ合わされて、人間の目には白色として見える。

【0003】

このようなLEDを用いたLED発光装置は、小型で電力効率が高く鮮やかな色を発光する。また、LEDは半導体素子であるため、球切れ等の心配が少ない。さらに初期駆動特性に優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しの強いといった特長を有する。このような優れた特性を有するため、LED発光装置は各種の光源として利用されている。

【0004】

一方、このような発光装置に使用される蛍光体においては、その用途に応じて耐久性を向上させるなど、種々の技術改良がなされている（例えば特許文献2）。

【特許文献1】特開2003-34791号公報

【特許文献2】特公平7-5884号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の発光装置においては、照明用として使用すると十分な寿命が得られ難いという問題があった。この主因は、照明としての使用条件下では発光装置が従来よりも厳しい状態に曝されることにある。例えば発光装置内の発光素子から照射される強い光で蛍光体が劣化され、あるいは発光装置の配置される状況によっては、外部から熱、光、湿度等の影響を受け、寿命が短くなることがある。

【0006】

本発明は、このような問題点を解決するためになされたものである。本発明の主な目的は、蛍光体の劣化を抑止して十分な寿命を有する発光装置、発光素子用蛍光体および発光素子用蛍光体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するために本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。本発明の請求項1の発光装置は、発光素子と、前記発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換する蛍光体とを備える。この発光装置は、前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする。

## 【0008】

また、請求項2の発光装置は、請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする。

## 【0009】

さらに、請求項3の発光装置は、請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする。

## 【0010】

さらにまた、請求項4の発光装置は、請求項1から3のいずれかに記載の発光装置であって、前記被膜材を構成する金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上からなることを特徴とする。例えば被膜材をAlやSi等の複合体で構成することも含まれる。

## 【0011】

さらにまた、請求項5の発光装置は、請求項1から4のいずれかに記載の発光装置であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする。

## 【0012】

さらにまた、請求項6の発光装置は、請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

## 【0013】

さらにまた、請求項7の発光装置は、請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

## 【0014】

さらにまた、請求項8の発光装置は、請求項1から7のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆された蛍光体のBET値が被覆前の1.0～10倍であることを特徴とする。

## 【0015】

さらにまた、請求項9の発光装置は、請求項1から8のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆の平均厚さが10nm～500nmであることを特徴とする。

## 【0016】

さらにまた、請求項10の発光装置は、請求項1から13のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする。

## 【0017】

また、請求項11の発光素子用蛍光体は、発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする発光素子用蛍光体。

## 【0018】

さらに、請求項12の発光素子用蛍光体は、請求項11に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする。

## 【0019】

さらにまた、請求項13の発光素子用蛍光体は、請求項11に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする。

## 【0020】

さらにまた、請求項14の発光素子用蛍光体は、請求項11から13のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被膜材を構成する金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上からなることを特徴とする。

## 【0021】

さらにまた、請求項15の発光素子用蛍光体は、請求項11から14のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする。

## 【0022】

さらにまた、請求項16の発光素子用蛍光体は、請求項11から15のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

## 【0023】

さらにまた、請求項17の発光素子用蛍光体は、請求項11から16のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

## 【0024】

さらにまた、請求項18の発光素子用蛍光体は、請求項11から17のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆された蛍光体のBET値が被覆前の1.0～1.0倍であることを特徴とする。

## 【0025】

さらにまた、請求項19の発光素子用蛍光体は、請求項11から18のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆の平均厚さが10nm～500nmであることを特徴とする。

## 【0026】

さらにまた、請求項20の発光素子用蛍光体は、請求項11から19のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体の被覆前の表面電位が負に帯電していることを特徴とする。

## 【0027】

さらにまた、請求項21の発光素子用蛍光体は、請求項11から20のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする発光素子用蛍光体。

## 【0028】

また、請求項22の発光素子用蛍光体の製造方法は、発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための方法である。この発光素子用蛍光体の製造方法は、反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて金属酸化物を被膜する工程とを備えることを特徴とする。

## 【0029】

さらに、請求項23の発光素子用蛍光体の製造方法は、発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための方法である。この発光素子用蛍光体の製造方法は、反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて、化学気相反応法によって金属窒化物を被膜する工程とを備えることを特徴とする。

## 【0030】

さらにまた、請求項24の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項22または23に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記反応前駆体が有機金属であることを特徴とする。

## 【0031】

さらにまた、請求項25の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項24に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記有機金属の金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上から成ることを特徴とする。

## 【0032】

さらにまた、請求項26の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項22から25のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記共反応体が酸素、水蒸気またはアンモニアのいずれかであることを特徴とする。

## 【0033】

さらにまた、請求項27の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項22から26のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、さらに被覆後の発光素子用蛍光体を

非酸化雰囲気中で熱処理する工程を備えることを特徴とする。これによって、被覆後の表面状態をより平滑に改善できる。

【0034】

さらにまた、請求項28の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項27に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記熱処理の温度範囲が150～1000℃であり、その時間が3～10時間であることを特徴とする。

【0035】

蛍光体をコーティングする際は、流動助剤を用いずに反応容器内に設けられた攪拌棒等で物理的に流動させることができる。これによって流動助剤を使用することなく蛍光体を攪拌棒によって物理的に流動させることができ、蛍光体表面に形成される物質を目的の物質のみに限定して有効なコーティングが得られる。

【0036】

また反応前駆体に有機金属を採用すると、気体として反応前駆体を供給することができ、均一でコーティングが得られる。また有機金属の金属元素としてAl、Si、希土類が挙げられ、これらの元素のいずれか一つまたは複数を用いることで好適なコーティングが得られる。

【0037】

共反応体には酸素、水蒸気またはアンモニアを用いることが好ましい。またコーティングを施した後、蛍光体に熱処理を施してもよい。この工程でコーティング内の副生成物を揮発させることができる。

【0038】

熱処理によって被覆後の表面状態をより平滑に改善できる。熱処理は非酸化性の雰囲気、特にアンモニア雰囲気で行うのが好ましい。一般に被膜後に熱処理すると輝度が低下するが、アンモニア雰囲気中で熱処理すると輝度の低下が抑制できる。この理由は明らかでないが、アンモニア雰囲気中で熱処理することで酸窒化物が生成されているためと推測される。

【0039】

熱処理は非酸化雰囲気中で150～1000℃程度の比較的低温で、3～10時間程度の比較的長時間行うのがよい。これによって蛍光体を損傷することなく副生成物を揮発し、コーティングされた蛍光体の表面をコーティング前のそれに近づけることができ、蛍光体自身の損傷を抑えて有効なコーティングを有した蛍光体を得ることができる。

【発明の効果】

【0040】

本発明によれば、照明用の使用条件において十分な寿命を持つ発光装置等を実現できる。それは、蛍光体にコーティングを施すことにより、蛍光体の耐熱性、耐侯性、耐光性を強化し、また蛍光体による発光装置内の各素子への悪影響を低減できるからである。このため、照明用の使用条件において蛍光体のみならず、発光装置の寿命が改善される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための発光装置、発光素子用蛍光体および発光素子用蛍光体の製造方法を例示するものであって、本発明は発光装置、発光素子用蛍光体および発光素子用蛍光体の製造方法を以下のものに特定しない。

【0042】

また、本明細書は特許請求の範囲に示される部材を、実施の形態の部材に特定するものでは決してない。特に実施の形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対的配置等は特に特定の記載がない限りは、本発明の範囲をそのみに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。なお、各図面が示す部材の大きさや位置関係等は、説明を明確にするため誇張していることがある。さらに以下の説明において、同一の名称、符号については同一もしくは同質の部材を示しており、詳細説明を適宜省略する。さらに

、本発明を構成する各要素は、複数の要素を同一の部材で構成して一の部材で複数の要素を兼用する態様としてもよいし、逆に一の部材の機能を複数の部材で分担して実現することもできる。

#### 【0043】

図1は発光装置の概略断面図、図2および図3は蛍光体の概略断面図、図4および図5は蛍光体にコーティングを施すための製造装置の概略図をそれぞれ示す。

#### 【0044】

##### 〔発光素子〕

本明細書において発光素子とは、発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)等の半導体発光素子の他、真空放電による発光、熱発光からの発光を得るための素子も含む。例えば真空放電による紫外線等も発光素子として使用できる。本発明の実施の形態においては、発光素子として波長が550nm以下、好ましくは460nm以下、更に好ましくは410nm以下の発光素子を利用する。例えば紫外光として250nm～365nmの波長の光を発する紫外光LEDや、波長253.7nmの高圧水銀灯を利用できる。特に、後述するように本発明の実施の形態では蛍光体の耐久性が向上されるため、出力の高いパワー系発光素子にも利用できるという利点がある。

#### 【0045】

LEDやLDを構成する各半導体層としては、種々の窒化物半導体を用いることができる。具体的には、有機金属気相成長法(MOCVD)、ハイドライド気相成長法(HVPE)などにより基板上に $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y \leq 1$ )等の半導体を複数形成させたものが好適に用いられる。また、その層構造としては、MIS接合、PIN接合やPN接合を有したホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。また、各層を超格子構造としたり、活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

#### 【0046】

LEDは、一般的には、特定の基板上に各半導体層を成長させて形成されるが、その際、基板としてサファイア等の絶縁性基板を用いその絶縁性基板を最終的に取り除かない場合、通常、p側電極およびn側電極はいずれも半導体層上の同一面側に形成されることになる。この場合、フェイスアップ実装、すなわち半導体層側を視認側に配置し、発光された光を半導体層側から取り出すことも可能であるし、フェイスダウン実装、すなわち基板側を視認側に配置し、発光された光を基板側から取り出すことも可能である。もちろん、最終的に基板を除去した上で、フェイスアップ実装或いはフェイスダウン実装することもできる。なお、基板はサファイアに限定されず、スピネル、SiC、GaN、GaAs等、公知の部材を用いることができる。

#### 【0047】

ここでは、発光素子10として、III族窒化物系半導体発光素子を使用する例を説明する。発光素子10は、例えばサファイア基板上にGaNバッファ層を介して、Siがアンドープ又はSi濃度が低い第1のn型GaN層、Siがドープされ又はSi濃度が第1のn型GaN層よりも高いn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドープ又はSi濃度がn型コンタクト層よりも低い第2のGaN層、多重量子井戸構造の発光層(GaN障壁層/InGaN井戸層の量子井戸構造)、Mgがドープされたp型GaNからなるp型GaNからなるpクラッド層、Mgがドープされたp型GaNからなるp型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。ただ、この構成と異なる発光素子も使用できることはいうまでもない。

#### 【0048】

pオーミック電極は、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのpオーミック電極上の一部にpパッド電極が形成される。

#### 【0049】

また、n電極は、エッチングによりp型コンタクト層から第1のGaN層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

## 【0050】

なお、本実施の形態では多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えばInGa<sub>N</sub>を利用した単一量子井戸構造や多重量子井戸構造としてもよいし、Si、Zn等がドーピングされたGa<sub>N</sub>を利用してもよい。

## 【0051】

また、発光素子10の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nmから490nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360～550nmに発光波長を有しているものを使用することができる。特に、本発明の発光装置を紫外光LED発光装置に適用した場合、励起光の吸収変換効率を高めることができ、透過紫外光を低減することができる。

## 【0052】

図1に示す半導体発光装置は、パッケージ1中央の凹部に半導体発光素子2を取り付け、発光素子2の電極とパッケージ1の電極はワイヤー3で接続されている。パッケージ1中央の凹部には、蛍光体を分散させたバインダーを所定の量だけ封入し、蛍光体層4を形成している。半導体発光素子2の発光は一部は蛍光体層4を透過し、一部は蛍光体層4によってより長波長の光に変換され、透過光と変換光が合わされて半導体発光装置の発光となる。蛍光体層4の調整により、白色を初めとする種々の色度の半導体発光装置が形成される。

## 【0053】

## 〔蛍光体〕

蛍光体は、発光素子から放出された可視光や紫外光を他の発光波長に変換する。吸収光の波長より長波長の光を放出する波長変換材料として蛍光体を使用し、発光素子の発光と蛍光体の変換光の混色により所望の光を外部に放出させることができる。蛍光体は透光性を備えており、例えばLEDの半導体発光層から発光された光で励起されて発光する。好ましい蛍光体としては、ユーロピウムが附括されたYAG系、銀とアルミニウムによって共附括された硫化亜鉛、アルカリ土類窒化珪素蛍光体等のナイトライド系、アルカリ土類酸化窒化珪素蛍光体等のオキシナイトライド系の蛍光体を利用できる。本実施の形態においては、蛍光体として紫外光により励起されて所定の色の光を発生する蛍光体を用いている。

## 【0054】

本発明に実施の形態において、蛍光体が水等の溶媒により水和される性質であったり、さらには溶けやすい水溶性のものであっても、後述するコーティングを施すことによって不溶質化させて使用することができる。なお本明細書において水和性の蛍光体とは、水に完全に溶ける必要はなく、蛍光体の成分元素が蛍光体表面の水和により部分的に分解、もしくは溶出するものも含む。例えばL-M-N:R、あるいはL-M-O-N:R（LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上であり、MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上であり、かつNは窒素、Oは酸素であって、Rは希土類元素である）で簡易的に表される窒化物系の蛍光体において、コーティングにより好適に利用できる。

## 【0055】

また、上記水溶性の蛍光体としては、簡易的にL-Mg-Al-O:R、あるいはL-P-O-H:R、さらにはL-Al-O:RやL-Si-O:R（LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上であり、MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上であり、Hはハロゲン元素、Mgはマグネシウム、Pはリン、Alはアルミニウム、Siはケイ素であり、Rは希土類元素である）で表されるアルミネート系、アパタイト系、シリケート系蛍光体においても同様にコーティングによって好適に利用できる。このように、本発明の実施の形態は、水溶性蛍光体でも不溶質化して好適に使用することができるという優れた特長を実現する。

## 【0056】

より具体的な蛍光体としては、例えば、規則的な結晶成長形状としてほぼ六角形状を有

する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行う  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  で表されるユウロピウム付活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行う  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$  で表されるユウロピウム付活ハロリン酸カルシウム系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ立方体形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行う  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$  で表されるユウロピウム付活アルカリ土類クロボレート系蛍光体、青緑色領域の発光を行う  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、または  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$  で表されるユウロピウム付活アルカリ土類アルミネート系蛍光体、緑色領域の発光を行う  $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  で表されるユウロピウム付活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、緑色領域の発光を行う  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  で表されるユウロピウム付活アルカリ土類マグネシウムシリケート系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、黄色領域の発光を行う  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  等で表される希土類アルミン酸塩である YAG 系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、赤色領域の発光を行う  $(\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  で表されるユウロピウム付活希土類オキシカルユゲナイト系蛍光体等が挙げられるが、これらに限定されず、その他劣化対策を施した硫化物系蛍光体を用いてもよい。

#### 【0057】

上記蛍光体の、例えばユウロピウム付活アルカリ土類クロボレート系蛍光体、ユウロピウム付活アルカリ土類アルミネート系蛍光体、ユウロピウム付活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、YAG 系蛍光体およびユウロピウム付活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体等は、B 元素を含有させ、結晶性を良好とし粒径を大きくしたり結晶形状を調整することが好ましい。これによって、発光輝度の向上を図ることができる。また、他の蛍光体も B 元素を含有させて同様な効果を得ることが可能である。

#### 【0058】

また、蛍光体には、N を含み、O を選択的に含み、かつ Be、Mg、Ca、Sr、Ba および Zn から選択された少なくとも 1 つの元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr および Hf から選択された少なくとも 1 の元素とを含み、Eu および/または希土類元素で付活された窒化物系蛍光体が好適に使用される。すなわち、簡易的に  $\text{L-M-N}:\text{R}$ 、または  $\text{L-M-O-N}:\text{R}$  で構成元素が表される結晶質の蛍光体である。結晶構造は、例えば、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  は単斜晶、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{Sr}_5\text{N}_8$  は斜方晶、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  は単斜晶をとる。

#### 【0059】

より詳しくは、一般的に  $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_{|(2/3)x+(4/3)y|}:\text{R}$ 、または  $\text{L}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{N}_{|(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z|}:\text{R}$  で表され、L は Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn からなる群より選ばれる 1 種以上であり、M は C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf からなる群より選ばれる 1 種以上であり、かつ N は窒素、O は酸素であって、R は希土類元素で表される蛍光体であって、さらにその組成中には Eu の他、Mg、B、Mn、Cr、Ni 等を含んでもよい。

#### 【0060】

さらに本蛍光体は、その組成中 60% 以上、好ましくは 80% 以上が結晶質である。一般的には  $x=2$ 、 $y=5$  または  $x=1$ 、 $y=7$  であることが望ましいが、任意の値が使用できる。

#### 【0061】

微量の添加物中、B などは発光特性を減ずることなく結晶性を上げることが可能であり、また Mn、Cu など同様な効果を示す。また La、Pr など発光特性を改良する効果がある。その他 Mg、Cr、Ni などは残光を短くする効果があり、適宜使用される。その他、本明細書に示されていない元素であっても、10~1000 ppm 程度ならば、輝度を著しく減ずることなく添加できる。

## 【0062】

Rに含まれる希土類元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち1種以上が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。また上記元素以外にも、B、Mn等は輝度を改善する効果があり、含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、Pr、Tb等は4価の電子配置も有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。ただしMnを用いた場合は、MnとOとのフラックス効果により粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。

## 【0063】

発光中心として希土類元素であるユウロピウムEuを好適に用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 $\text{Eu}^{2+}$ を付活剤として用いる。 $\text{Eu}^{2+}$ は、酸化されやすく、3価の $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の組成で通常使用されている。しかし、この $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ではOの関与が大きく、良好な蛍光体を得られにくい。そのため、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ からOを、系外へ除去したものを使用することがより好ましい。例えば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。

## 【0064】

具体的に基本構成元素の例を挙げると、Mu、Bが添加された $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}_a\text{Sr}_{1-a})_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_7\text{O}_{0.5}\text{N}_{9.5}:\text{Eu}$ 、さらには希土類が添加された $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.7}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}_a\text{Sr}_{1-a})_2\text{Si}_5\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}:\text{Eu}$ などがある。

## 【0065】

さらに $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Zn}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Ce、 $\text{MgSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Ce、 $\text{ZnSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Ce、 $\text{Sr}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Ce、 $\text{Ba}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Mg}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Zn}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{SrGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Ce、 $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{MgGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{ZnGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Ce、 $\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Ce、 $\text{Mg}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Zn}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、Ce、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、La、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、La、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Nd、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Nd、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Tb、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Tb、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、Pr、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、Y、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、Y、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Pr}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Pr}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Tb}$ 、 $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}:\text{Ce}$ などが製造できるが、これに限定されない。同様に、これらの一般式で記載された蛍光体に、所望に応じて第3成分、第4成分、第5成分等適宜、好適な元素を含有させることも当然考えられるものである。

## 【0066】

以上説明した窒化物系蛍光体は、発光素子によって発光された青色光の一部を吸収して黄色から赤色領域の光を発光する。この蛍光体を上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。特に白色発光装置においては、窒化物系蛍光体と、希土類アルミン酸塩蛍光体であるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム

酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、発光素子により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光することができる。ここで、発光素子により発光された青色系光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の発色光とが混色により青白い白色に発光することができる。したがって、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と前記蛍光体とを透光性部材と一緒に混合した蛍光体と、発光素子により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数  $R_a$  が 75 乃至 95 であり色温度が 2000 乃至 8000 K とすることができる。特に好ましいのは、平均演色評価数  $R_a$  が高く、色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度および平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質および蛍光体の配合量や各蛍光体の組成比を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特に特殊演色評価数  $R_9$  の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組合せの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数  $R_9$  が低く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数  $R_9$  を高めることが解決課題となっていたが、本発明に係る蛍光体をセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質中に含有することにより、特殊演色評価数  $R_9$  を 40 乃至 70 まで高めることができる。

#### 【0067】

蛍光体は、平均粒径が  $3\mu\text{m}$  以上、好ましくは  $5\sim 15\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $10\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$  とする。微細な蛍光体は分級などの手段で分別し排除し、粒径が  $2\mu\text{m}$  以下の粒径の粒子は体積分布で 10% 以下となるようにする。これによって発光輝度の向上を図ることができるとともに、 $2\mu\text{m}$  以下の粒径の粒子数を低減することによって光の配向方向の色度ばらつきを低減することができる。

#### 【0068】

##### 〔被覆〕

本発明の実施の形態によれば、蛍光体を被覆材で被覆することで、蛍光体の耐熱性、耐候性、耐光性を強化することができ、また蛍光体による発光装置内の各素子への悪影響を減らすことができる。ここで被覆とは、蛍光体の粒子表面に粒子の組成と異なる組成の物質を生成して粒子表面を覆う（コーティングする）ことを指す。コーティングによる効果は蛍光体によって程度差があるが、窒化物蛍光体に対して特に効果が顕著である。またコーティングの材質としては、金属酸化物あるいは金属窒化物が好ましい。特にコーティングを蛍光体表面全体に一樣に成されている蛍光体で効果が発揮される。コーティングは蛍光体表面に均一に適用することが望ましく、均一であれば薄膜あるいは粒径  $1\sim 10\text{nm}$  の微粒子の凝集によるコーティングであってもよい。均一なコーティングを得るための手法は種々利用できるが、中でも化学気相反応法を採用すると均一なコーティングの蛍光体を得られ易い。

#### 【0069】

コーティングの表面状態は BET 値によって評価できるが、この値がコーティング前の値の 1.0～10 倍程度、好ましくは 1.0～3.0 倍程度とする蛍光体は優れた耐熱性、耐候性、耐光性を示し、発光装置内の各素子への悪影響も少ない。

#### 【0070】

またコーティングの厚みについては、 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 、好ましくは  $10\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 、より好ましくは  $10\text{nm}\sim 50\text{nm}$  を被覆した蛍光体で前述の効果をえられる。 $10\text{nm}$  以下ではコーティングの効果が顕れず、 $500\text{nm}$  を越えると蛍光体の発光強度が低下するため、上記の範囲内に調整することが好ましい。

#### 【0071】

コーティングの方法には、以下詳述する化学気相反応法を用いる他、気相原料を用いる方法、液相原料を用いる方法などがある。あるいは、エチルシリケートの加水分解によっ

て酸化ケイ素のコーティングを得るゾルゲル法を用いてもよい。ゾルゲル法はシリカを主体とする蛍光体に好適に利用できる。

#### 【0072】

また別のコーティング方法として、溶液中で金属元素原料、共反応原料、および蛍光体を攪拌し、蛍光体表面に目的のコーティング物質を付着させる、あるいは中間体を付着させて窒素雰囲気下で焼成することで所望のコーティングを得る方法も利用できる。

#### 【0073】

さらに、コーティングとして用いる物質の微粒子と蛍光体を高速攪拌し、蛍光体表面にコーティング物質の微粒子を静電的に付着させる方法も利用可能である。

#### 【0074】

コーティングは、上記手法の一または複数を用いて多層に施すことも可能である。また、被覆前の蛍光体の表面電位が負に帯電していると、コーティングし易くなる。このため、前処理として蛍光体表面を負に帯電させる処理を行うことで、コーティングの工程を容易にできる。前処理にはCVD法と別の方法が利用できる。

#### 【0075】

水溶性の蛍光体をコーティングして浸水したところ、蛍光体が不溶質化していることが確認された。このように水溶性の蛍光体もコーティングによって不溶質化できることが確認されたので、例えば蛍光体を保管する際の耐湿性も向上され、長期保管も可能となる。

#### 【0076】

また、コーティングによって蛍光体のイオン溶出が防止され、溶出されたイオンと樹脂との反応が抑制されるという効果も得られる。

#### 【0077】

##### 〔熱処理条件〕

蛍光体にコーティングを施した後、適当な雰囲気下でコーティングをより均一にし、蛍光体表面の状態をコーティングを施す前のそれに近づけ、より効果的なコーティングとすることができる。雰囲気を選択は蛍光体によって異なるが、コーティング内の副生成物を揮発させられる程度に反応性があり、かつ蛍光体が雰囲気中で分解・劣化等を起こさないように選択する必要がある。

#### 【0078】

熱処理の温度は、コーティング内の副生成物を揮発させる程に十分高く、かつ蛍光体が損傷を受けない程度に低い必要があり、好ましくは150～500℃、さらに好ましくは200～400℃、最も好ましくは350℃である。熱処理の温度がやや低い分、副生成物の揮発能力が落ちるが、緩やかな条件で長時間、例えば3～10時間かけて処理することで、蛍光体の損傷を最低限に抑えて副生成物を揮発させることができる。

#### 【0079】

図2に示す蛍光体21は、表面に薄膜状のコーティング22が施され、蛍光体が熱、湿度、紫外線等外的要因によって劣化することを防いでいる。また、蛍光体表面からイオンが溶出し、半導体発光素子の他の部材に悪影響を与えることを防いでいる。コーティング22の厚さは、10nm以上100nm以下、さらに好ましくは10nm以上50nm以下である。10nm以下ではコーティングが有効に機能しないのと、100nm以上では蛍光体からの光度が低下するからである。また図3に示す蛍光体21Bは、拡大図に示すように微粒子の凝集によってコーティング22Bを被膜している。

#### 【0080】

##### 〔化学気相反応法〕

次に、図4および図5を用いて、化学気相反応法により蛍光体にコーティングする手法の一例を説明する。なお、化学気相法によるコーティングの実現は、以下の方法に限られるものではない。化学気相反応法(chemical vapor deposition; CVD)は気相成長法、化学蒸着法等とも呼ばれる。これは気相原料を用いるコーティング法であり、気体の反応先駆体と気体の共反応体を微粒子表面上で反応させ、反応生成物によって微粒子表面を覆う。化学気相反応法で被膜することで均一なコーティングが得られる。

## 【0081】

反応前駆体とは、化学気相反応法において金属化合物によるコーティングを行うための金属原料で、後述する共反応体と反応して目的の金属化合物を得るための物質である。具体的には、アルキル金属や金属ハロゲン化物などが利用できる。

## 【0082】

また、本発明に利用できる希土類金属には、TMA、TEA、モノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) やジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) 等のシラン、Y (DPM)<sub>3</sub>、Gd (DPM)<sub>3</sub>、TMG、TMIなどが挙げられる。

## 【0083】

また共反応体とは、反応前駆体として微粒子表面に供給された金属化合物を反応させ、目的の金属化合物にせしめるための物質である。具体的には酸素、アンモニアなどが利用できる。

## 【0084】

図4に、化学気相反応法を実現する装置の概略を示す。この図に示す装置では、傾斜を付けた反応容器31に蛍光体32を入れ、この蛍光体32には反応先駆体を導入する導入管33を蛍光体中に挿入し、共反応体を導入する導入管34をヒータ35によって加熱される高温部37まで導入する。反応前駆体は不活性ガスによって希釈されていてもよい。反応容器31は底部に攪拌棒38が取り付けられており、反応容器31の回転によって蛍光体32は反応中攪拌され続けている。導入管33から導入されるガス総流量は蛍光体32が高温域37まで舞い上がる程度にする。低温部36は蛍光体表面に反応先駆体が十分吸着する程度に低温に保たれ、高温部37は反応前駆体が分解する温度以上に保たれ、蛍光体32が低温部36と高温部37を巡回するようにして低温部での反応前駆体の蛍光体表面への吸着と、高温部での共反応体との反応を繰り返す。低温部が高温になると反応前駆体が分解し、また高温部が低温に成ると反応前駆体の分解が不十分となり、コーティングに副生成物が混入してしまう。

## 【0085】

また他の化学気相反応法を実現する装置の例として、図5に示す装置では、傾斜を付けた反応容器41に蛍光体42を入れ、この蛍光体42には反応先駆体を導入する導入管43を蛍光体中に挿入し、共反応体を導入する導入管44を蛍光体42のやや上方まで導入する。反応前駆体も共反応体もヒータ45によって加熱される同じ温度領域に導入される。反応前駆体は不活性ガスによって希釈されていてもよい。反応容器41は底部に攪拌棒48が取り付けられており、反応容器41の回転によって蛍光体42は反応中攪拌され続けている。導入管43から導入されるガス総流量は、蛍光体42が少し舞い上がる程度にする。ヒータ45に加熱される領域は反応前駆体が自発分解せず、且つ蛍光体表面に十分吸着する程度に低温に保つ。蛍光体を軽く舞い上がらせ続け、反応前駆体の蛍光体表面への吸着と共反応体との反応を繰り返す。加熱される領域が高温になると蛍光体表面から離脱した反応前駆体が共反応体と反応し、生成物の凝集体が蛍光体表面に付着することになり、コーティングは不均一になる。

## 【実施例1】

## 【0086】

以下、図5の蛍光体製造装置を用いて蛍光体にコーティングを施し、発光装置としてLEDを作成してその特性を測定した。まず図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体 ( $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ) 30g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム (TMA)、共反応体に酸素を用いた。TMAは恒温槽49中で27℃に保たれたバブラー410に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。ヒータ45の温度を50℃に保ち、TMA/ $\text{N}_2$ を0.1L/min、 $\text{N}_2$ を0.25L/min、 $\text{O}_2$ を0.25L/minの流量で4hr反応を続けた。

## 【0087】

図6に実施例1に係る蛍光体の被覆前後の表面状態を示す電子顕微鏡（SEM）写真を示す。この図において、（a）はコーティング前、（b）はコーティング後の蛍光体表面をそれぞれ示している。このように、反応後は蛍光体表面にほぼ一様にアルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）のコーティングが成されていることが判った。このサンプルと、コーティングを施さなかったサンプルを使ったLEDを作製し、室温で駆動電流20mA、60mA（定格20mA）にてライフ特性を調べた。図7および図8に、時間経過と共に出力が変化する様子を示す。これらの図に示すように、出力の維持率でコーティングを施したサンプルがコーティングを施していないサンプルよりも6～7%上回っていた。また、湿度85%、85℃で駆動電流20mAにてライフ特性を調べた。図9に、同じく時間経過と共に出力が変化する様子を示す。この図に示すように出力の維持率でコーティングを施したサンプルが6%上回っていた。また、実施例で得られた蛍光体の特性を、表1にそれぞれ示す。ここでは蛍光体の特性として色度 $x$ 、 $y$ 、輝度 $Y$ 、BET値、表面をコーティングしているAlの比率、被膜後の蛍光体をSEMで目視した状態およびサンプルの流動性を測定した。ここで輝度 $Y$ は被覆前を100としたときの相対値で示している。またNDやーは測定、検出できない状態を示している。さらに各実施例の欄に続けて、比較例として被覆前の蛍光体について同様の特定を測定した結果を示した。

【0088】

【表 1】

lot. no	粉体性				分析	解析	
	x	y	輝度Y	BET /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	表面AI	SEM目視	サンプル 流動性
実施例 1	0.629	0.363	107.5	3.5	1.20%	ほぼ均一にコート されている	良好
実施例 2	0.632	0.36	103	6.67	0.86%	ほぼ均一にコート されている	良好
被覆前	0.632	0.36	100	0.59	ND	-	-
実施例 3	0.631	0.361	101.2	7.48	1.40%	ほぼ均一にコート されている	良好
被覆前	0.629	0.363	100	0.56	ND	-	-
実施例 4	0.634	0.359	103.1	18.6	1.40%	ほぼ均一にコート されている	良好
被覆前	0.634	0.359	100	0.4	ND	-	-
実施例 5	0.597	0.396	99.5	8.68	0.56%	ほぼ一様にコート。 一部粒状。	良好
被覆前	0.596	0.398	100	0.71	ND	-	-
実施例 6	0.083	0.502	103.7	6.85	1.60%	分厚く付着	良好
被覆前	0.084	0.499	100	1.30	ND	-	-
実施例 7	0.147	0.055	99.8	2.08	0.68%	未測定	ふつう
実施例 8	0.147	0.055	99.7	1.18	0.68%	未測定	ふつう
被覆前	0.147	0.054	100	1.31	0.33%	未測定	-
実施例 9	0.14	0.361	101.8	1.4	0.15%	分厚く付着	良好
被覆前	0.139	0.361	100	0.95	ND	-	-

## 【0089】

さらに試料 200mg の粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には -0.42  $\mu$ C であったものが、コーティング後には +0.11  $\mu$ C となっていた。一方、コーティングを施す前後のサンプルについて、試料 1g をイオン交換水 20ml に分散し、攪拌を続けて一定時間おきに電気伝導度を調べたところ、コーティング後のサンプルの電気伝導度はコーティング前のサンプルのその約 35% であった。また、この試験後の上澄み液を分析して可溶性試験を行ったところ、コーティングのない蛍光体と比較して Si の溶出

に顕著な差が見られた。

【実施例2】

【0090】

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体( $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ) 50 g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム(TMA)、共反応体に窒素でバブリングされた水蒸気を用いた。TMAは恒温槽49中で27℃に保たれたバブラー410に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。ヒータ45の温度を50℃に保ち、TMA/ $\text{N}_2$ を0.1 L/min、 $\text{N}_2$ を0.25 L/min、 $\text{H}_2\text{O}$ を0.20 L/min、25℃の流量で8 hr反応を続けた。この測定結果を調べると、反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。得られた蛍光体の特性は、表1に示すとおりである。

【実施例3】

【0091】

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体( $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ) 50 g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム(TMA)、共反応体に酸素を用いた。TMAは恒温槽49中で27℃に保たれたバブラー410に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。水蒸気は、25℃の恒温槽に保たれたバブラーに窒素をバブリングして導入した。ヒータ45の温度を50~250℃に保ち、TMA/ $\text{N}_2$ を0.1 L/min、 $\text{N}_2$ を0.25 L/min、 $\text{O}_2$ を0.25 L/minの流量で6 hr反応を続けた。

【0092】

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1に示す通りである。試料200 mgの粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には $-0.31 \mu\text{C}$ であったのが、コーティング後には $+0.10 \mu\text{C}$ となっていた。

【0093】

一方、コーティングを施す前後のサンプルについて、試料1 gをイオン交換水20 mlに分散し、攪拌を続けて一定時間おきに電気伝導度を調べたところ、コーティング後のサンプルの電気伝導度はコーティング前のサンプルの約20%であった。また、この試験後の上澄み液を分析して可溶性試験を行ったところ、コーティングのない蛍光体と比較してSrとSiの溶出に顕著な差が見られた。

【実施例4】

【0094】

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体( $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ) 25 g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム(TMA)、共反応体に酸素を用いた。TMAは恒温槽49中で27℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。水蒸気は、25℃の恒温槽に保たれたバブラーに窒素をバブリングして導入した。ヒータ45の温度を50℃に保ち、TMA/ $\text{N}_2$ を0.1 L/min、 $\text{N}_2$ を0.25 L/min、 $\text{O}_2$ を0.25 L/minの流量で3 hr反応を続けた。

【0095】

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。試料200 mgの粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には $-0.34 \mu\text{C}$ であったのが、コーティング後には $+0.10 \mu\text{C}$ となっていた。

【0096】

一方、コーティングを施す前後のサンプルについて、試料1gをイオン交換水20mlに分散し、攪拌を続けて一定時間おきに電気伝導度を調べたところ、コーティング後のサンプルの電気伝導度はコーティング前のサンプルのその約20%であった。また、この試験後の上澄み液を分析して可溶性試験を行ったところ、コーティングのない蛍光体と比較してSrとSiの溶出に顕著な差が見られた。

#### 【実施例5】

##### 【0097】

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にオキシナイトライド蛍光体( $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ )20g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/ $\text{N}_2$ を0.1L/min、 $\text{N}_2$ を0.25L/min、 $\text{O}_2$ を0.25L/minの流量で1.5hr反応を続けた。

##### 【0098】

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

#### 【実施例6】

##### 【0099】

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にオキシナイトライド蛍光体( $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ )30g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/ $\text{N}_2$ を0.1L/min、 $\text{N}_2$ を0.25L/min、 $\text{O}_2$ を0.25L/minの流量で4hr反応を続けた。

##### 【0100】

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

#### 【実施例7】

##### 【0101】

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にBAM蛍光体( $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{10}:\text{Eu}$ )50g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/ $\text{N}_2$ を0.1L/min、 $\text{N}_2$ を0.25L/min、 $\text{O}_2$ を0.25L/minの流量で8hr反応を続けた。

##### 【0102】

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

#### 【実施例8】

##### 【0103】

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にBAM蛍光体( $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{10}:\text{Eu}$ )50g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/ $\text{N}_2$ を0.1L/min、 $\text{N}_2$ を0.25L/min、 $\text{O}_2$ を0.25L/minの流量で30hr反応を続けた。

## 【0104】

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

## 【実施例9】

## 【0105】

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42に蓄光蛍光体( $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Dy}$ ) 100g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50~250℃に保ち、TMA/ $\text{N}_2$ を0.1L/min、 $\text{N}_2$ を0.25L/min、 $\text{O}_2$ を0.25L/minの流量で12hr反応を続けた。

## 【0106】

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。試料200mgの粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には+0.088 $\mu\text{C}$ であったのが、コーティング後には+0.036 $\mu\text{C}$ となっていた。

## 【実施例10】

## 【0107】

次に実施例10として、蛍光体上に酸化ガドリウムのコートニングを形成する例を説明する。図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体( $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$ ) 50g、反応前駆体にGd(DPM)<sub>3</sub>(ガドリウムトリシジピバロイルメタナート)、共反応体に酸素を用いる。Gd(DPM)<sub>3</sub>は恒温槽49中で50~150℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またGd(DPM)<sub>3</sub>の希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50~250℃に保ち、Gd(DPM)<sub>3</sub>/ $\text{N}_2$ を0.1L/min、 $\text{N}_2$ を0.25L/min、 $\text{O}_2$ を0.25L/minの流量で所定の時間反応させることで、蛍光体上に酸化ガドリウムのコートニングを形成できる。

## 【実施例11】

## 【0108】

また実施例11として、蛍光体上に酸化イットリウムのコートニングを形成する例を説明する。図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体( $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$ ) 50g、反応前駆体にY(DPM)<sub>3</sub>(イットリウムトリシジピバロイルメタナート)、共反応体に酸素を用いる。Y(DPM)<sub>3</sub>は恒温槽49中で50~150℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またY(DPM)<sub>3</sub>の希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でY(DPM)<sub>3</sub>の配管と合流させる。ヒータ45の温度を50~250℃に保ち、Y(DPM)<sub>3</sub>/ $\text{N}_2$ を0.1L/min、 $\text{N}_2$ を0.25L/min、 $\text{O}_2$ を0.25L/minの流量で所定の時間反応させることで、蛍光体上に酸化イットリウムのコートニングを形成できる。

## 【実施例12】

## 【0109】

さらに実施例12として、蛍光体上に窒化アルミニウムまたは酸窒化アルミニウムのコートニングを形成する例を説明する。図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体( $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$ ) 50g、反応前駆体にTMA、共反応体にアンモニアを用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50~250℃

に保ち、TMA/N<sub>2</sub>を0.1L/min、N<sub>2</sub>を0.25L/min、NH<sub>3</sub>を0.25L/minの流量で所定の時間反応させることで、蛍光体上に窒化アルミニウムまたは酸窒化アルミニウムのコーティングを形成できる。

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明の発光装置、発光素子用蛍光体および発光素子用蛍光体の製造方法は、照明用光源、LEDディスプレイ、携帯電話機等のバックライト光源、信号機、照明式スイッチ、車載用ストップランプ、各種センサおよび各種インジケータ等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0111】

【図1】本発明の一実施の形態に係る発光装置を示す模式断面図である。

【図2】本発明の一実施の形態に係る蛍光体を示す模式断面図である。

【図3】本発明の他の実施の形態に係る蛍光体を示す要部拡大付き模式断面図である。

【図4】本発明の一実施の形態に係る発光素子用蛍光体の製造方法で用いる蛍光体製造装置を示す模式図である。

【図5】本発明の他の実施の形態に係る発光素子用蛍光体の製造方法で用いる蛍光体製造装置を示す模式図である。

【図6】実施例1に係る蛍光体の被覆前後の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図7】実施例1に係る蛍光体のライフ特性を示すグラフである。

【図8】実施例1に係る蛍光体のライフ特性を示すグラフである。

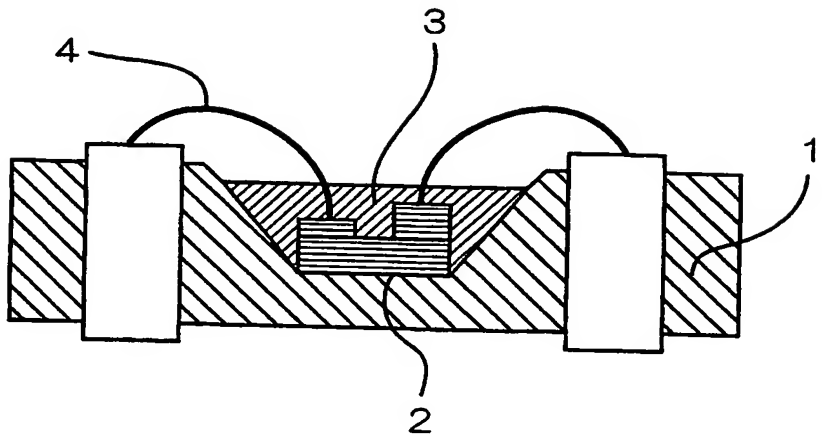
【図9】実施例1に係る蛍光体のライフ特性を示すグラフである。

【符号の説明】

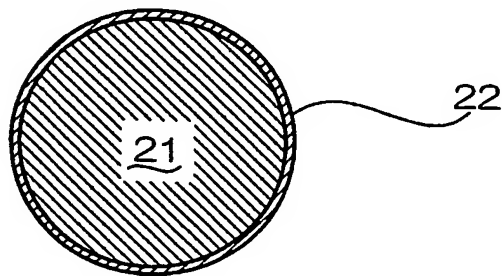
【0112】

- 1 発光装置パッケージ
- 2 半導体発光素子
- 3 ワイヤ
- 4 蛍光体層
- 21、21B 蛍光体
- 22、22B コーティング
- 31 反応容器
- 32 蛍光体
- 33 導入管
- 34 導入管
- 35 ヒータ
- 36 低温部
- 37 高温部
- 38 攪拌棒
- 39 恒温槽
- 310 バブラー
- 311 希釈窒素用配管
- 41 反応容器
- 42 蛍光体
- 43 導入管
- 44 導入管
- 45 ヒータ
- 48 攪拌棒
- 49 恒温槽
- 410 バブラー
- 411 希釈窒素用配管

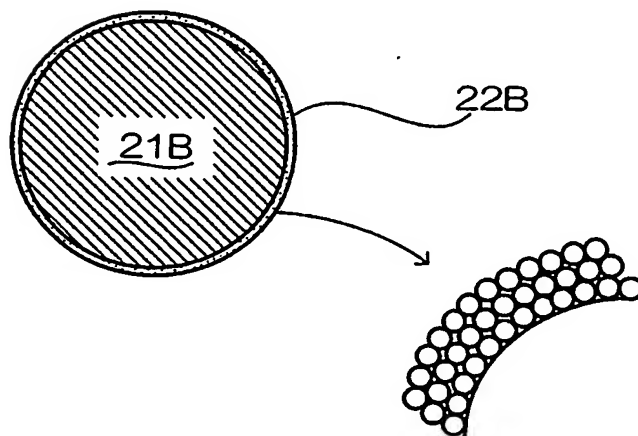
【書類名】 図面  
【図1】



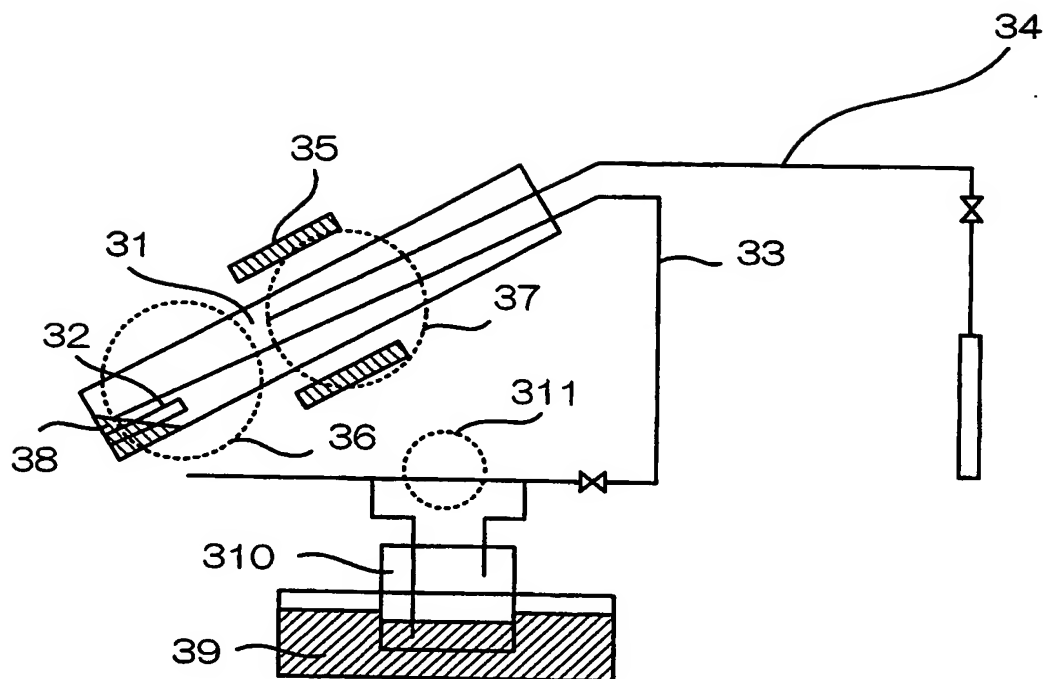
【図2】



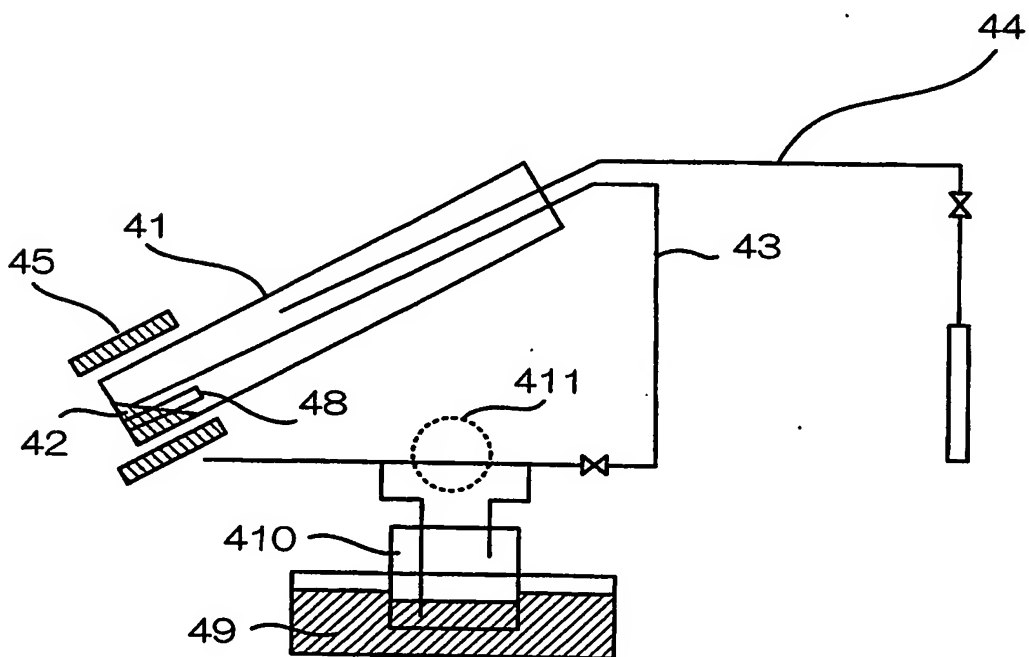
【図3】



【図4】

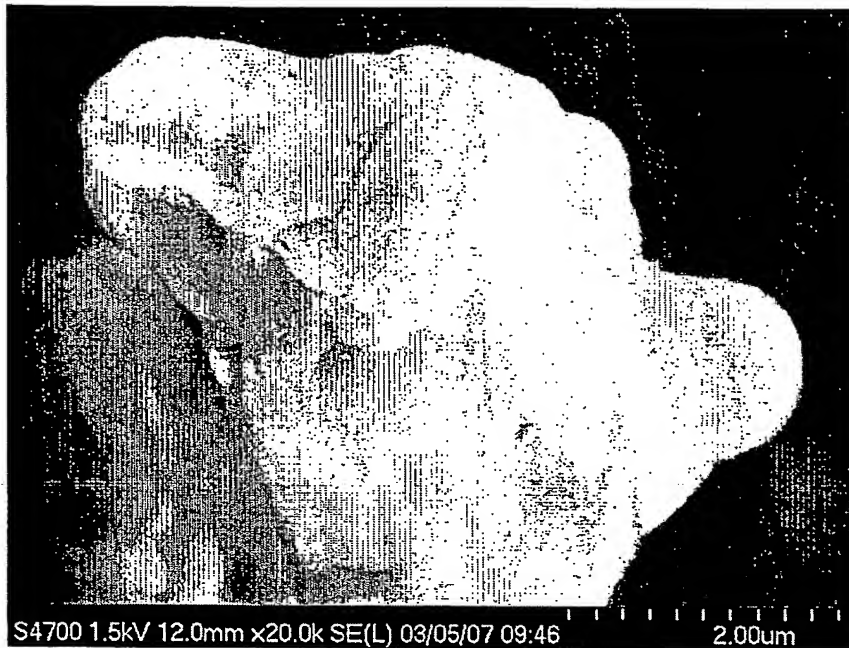


【図5】

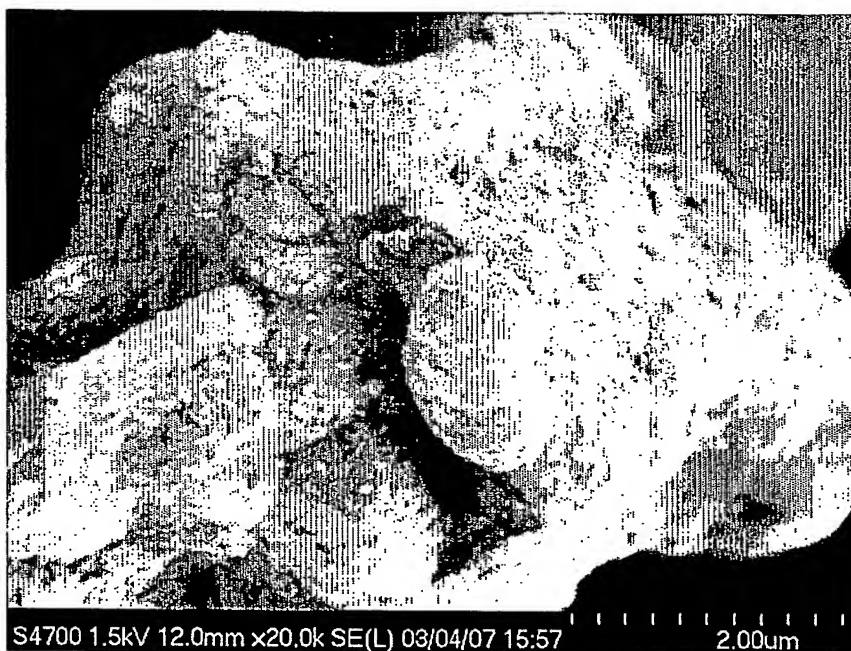


【図6】

(a)

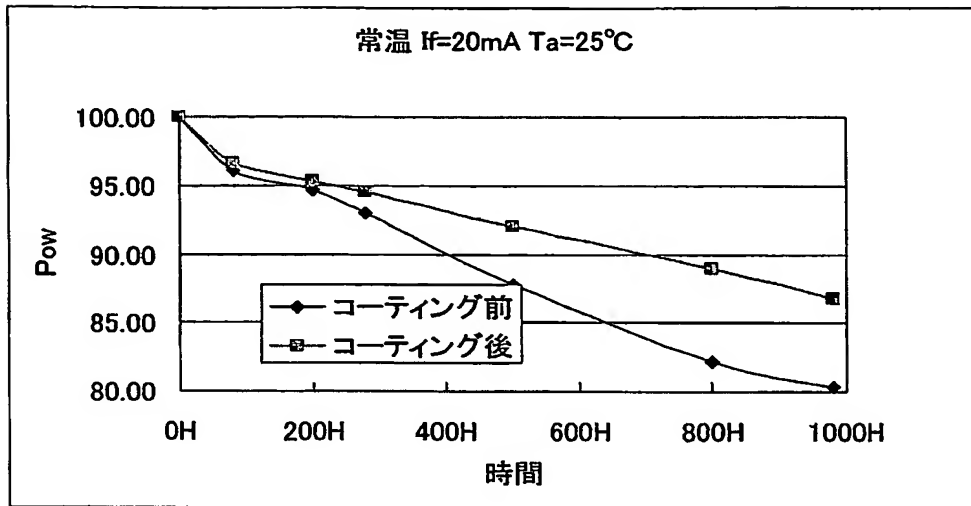


(b)

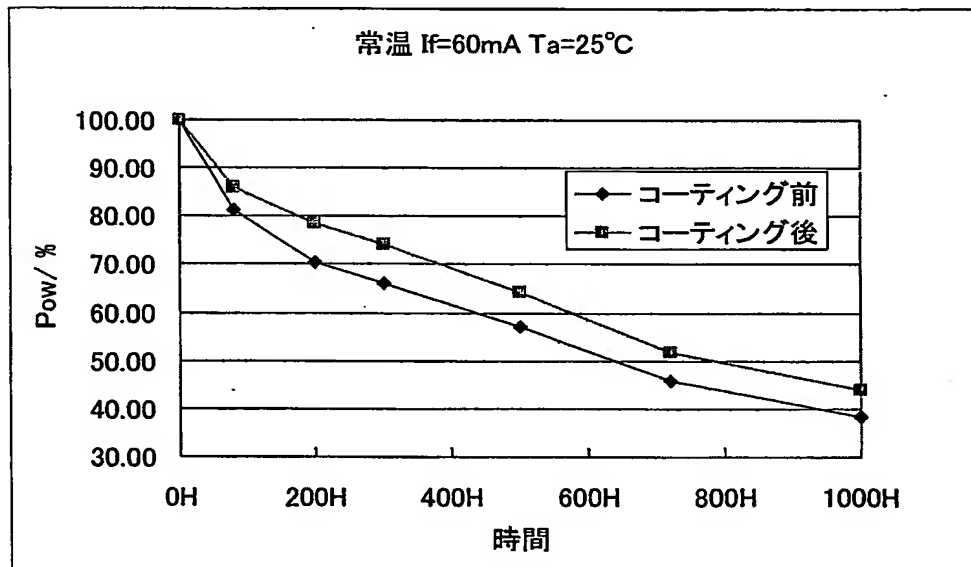


BEST AVAILABLE COPY

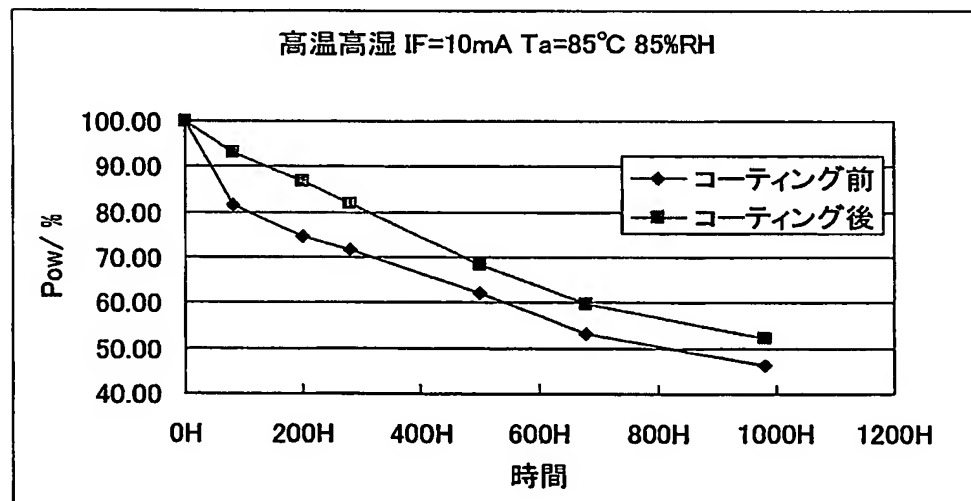
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】蛍光体の劣化を抑止して十分な寿命を有する発光装置等を提供する。

【解決手段】蛍光体の表面を、化学気相反応法によって蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆し、被覆材は金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかである。被覆材は蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜、あるいは蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して蛍光体の表面全体を被覆するように形成される。被膜材を構成する金属元素が Al、Si、希土類のいずれか1つ以上からなる。さらに蛍光体は透光性を有する水溶性蛍光体であり、アルカリ土類窒化珪素蛍光体、アルカリ土類酸窒化珪素蛍光体等である。被覆された蛍光体の BET 値は被覆前の 1.0～10 倍であり、被覆の平均厚さは 10 nm～500 nm である。

【選択図】図 5

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-319668
受付番号	50301506924
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月18日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000226057
【住所又は居所】	徳島県阿南市上中町岡491番地100
【氏名又は名称】	日亜化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	100104949
【住所又は居所】	徳島県徳島市金沢1丁目5番9号 豊栖特許事務所

【氏名又は名称】	豊栖 康司
----------	-------

## 【代理人】 申請人

【識別番号】	100074354
【住所又は居所】	徳島県徳島市金沢1丁目5番9号
【氏名又は名称】	豊栖 康弘

特願2003-319668

出願人履歴情報

識別番号

[000226057]

1. 変更年月日

1990年 8月18日

[変更理由]

新規登録

住所

徳島県阿南市上中町岡491番地100

氏名

日亜化学工業株式会社